PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

59-056480

(43) Date of publication of application: 31.03.1984

(51)Int.CI.

C09K 11/465

// C09K 11/24

G21K 4/00

H01J 29/20

(21)Application number : **57-166696**

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO

LTD

(22)Date of filing:

27.09.1982

(72)Inventor: 1

UMEMOTO CHIYUKI

TAKAHASHI KENJI

(54) PHOSPHOR AND RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL USING SAME

(57) Abstract:

Marx · x v a X · : y E u z · : z ^

PURPOSE: To provide a phosphor excellent in quenching characteristics when irradiated with light contained within the range of wavelengths exciting stimulated emission, by incorporating a divalent europium and transition metal-coactivated alkaline earth metal fluorohalide. CONSTITUTION: A phosphor of the formula (wherein M is Ba, Sr, Ca; X, Y are Cl, Br, I; A is V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; 0<x≤2; 0<y≤0.2, 0<z≤0.01) (e.g., BaF Br.3.2×10-3NaBr:0.001Eu2+:0.0001 Cr). When irradiated with radiations such as X rays and then excited by electromagnetic waves in the wavelength range of about 450W800nm, the stimulated emission of said phosphor has very high

luminance and therefore it is well suited for use in prepn. of radiation image conversion panels.

(19 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

[®]公開特許公報(A)

昭59—56480

⑤Int. Cl.³
 C 09 K 11/465
 // C 09 K 11/24
 G 21 K 4/00
 H 01 J 29/20

庁内整理番号 7215—4H 7215—4H

6656—2G 6680—5C ❸公開 昭和59年(1984)3月31日

発明の数 2 審査請求 未請求

(全 [4 頁)

効蛍光体およびそれを用いた放射線像変換パネル

②特

願 昭57-166696

22H

願 昭57(1982)9月27日

⑰発 明 者 梅本千之

神奈川県足柄上郡開成町宮台79 8番地富士写真フィルム株式会

識別記号

社内

@発 明 者 髙橋健治

神奈川県足柄上郡開成町宮台79 8番地富士写真フィルム株式会 社内

⑪出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地 砂代 理 人 弁理士 柳川泰男

明細書

1. 発明の名称

蛍光体およびそれを用いた放射線像変換 パネル

2. 特許請求の範囲

1. 組成式(I):

1

2 · 組成式 (I) における y および z が、それぞれ、10 ⁻¹ ≤ y ≤ 10 ⁻¹、および、10 ⁻² ≤ z ≤ 10 ⁻³ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3 ・ 組成式 (I) における A が、 V 、 C r 、 および M n からなる群から選ばれる少なくとも一種の悪移金属であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項もしくは第 2 項記載の蛍光体。

組成式(I):

M " F X · x N a X ': y E u * : z A (I) (ただし、M " は、B a、S r、および C a か

3. 発明の詳細な説明

本発明は、蛍光体、およびそれを用いた放射線像変換パネルに関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されているアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体、およびそれを用いた放射線像変換パネルに関するものである。

二価のユーロピウムで賦活したアルカリ土類金 屁弗化ハロゲン化物蛍光体は、 X 線などの放射線 に対する吸収効率が高く、 X 線 などの放射線で励 起すると、 3 9 0 n m付近に発光極大を有する近

3

y は 0 ≤ x ≤ 0 . 6 および 0 ≤ y ≤ 0 . 2 なる条件を満たす数である)

で表わされる二価のユーロピウム賦活アルカリ 土類金属弗化ハロゲン化物産光体が輝尽発光を示 すこと、および該蛍光体を用いた放射線像変換パ ネルが開示されている。

上記の輝尽性蛍光体からなる放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法は、従来の放射線写

たとえば、特開昭 5 5 - 1 2 1 4 5 号公報には 、組成式:

(Bai-xM"x) FX: yEu2+

(但し、M『はMg、Ca、Sr、Znおよび Cdのうちの少なくとも一種、XはC2、Brお よびIのうちの少なくとも一種であり、xおよび

4

上述の放射線像変換方法によれば、従来の放射線等更換方法によれば、従来の放射線等更換を利用した場合に比較して、はるかに少ない欲率線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。従って、この放射線像影等の直接医療用放射線撮影において非常に利用価値の高いものである。

一方、上述の放射線像変換方法の実施において、長時間放置されていた放射線像変換パネルをそのまま使用した場合には、パネル中の蛍光体に微量混入している。2.20 Raや40 Kなどの放射性同位元素から放射される放射線、あるいは環境放射線などを輝尽性蛍光体が吸収することによりパネル

7

の師民性蛍光体の励起被長領域に含まれる光を照射することによりこの放射線エネルギーを消去する方法が提案されている。従って、この消去方法においては、放射線像変換パネルに使用される師民性蛍光体は、消去特性において優れている、すなわち上記電磁波などを照射した場合の師尽発光の滅衰が速いことが望まれる。

本発明は、上記のような理由から、蛍光体の輝尽発光の励起被長領域に含まれる光を照射した時の消去特性の向上した二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体、およびそれを用いた放射線像変換パネルを提供することをその目的とするものである。

また、本発明は、 X 線などの放射線を照射したのち 4 5 0 ~ 8 0 0 n m の 被長衛域の 電磁波で励起した時の、 輝尽発光輝度の向上した二価のユーロピウム既活アルカリ土類金属卵化ハロゲン化物 併光体、 およびそれを用いた放射線像変換パネルを提供することもその目的とするものである。

上記の目的は、本発明の蛍光体およびそれを用

中に蓄積された放射線エネルギーがノイズとして 再生され、得られる画像の画質を低下させること がある。

ノイズの原因となるこれらの放射線エネルギーを除去するために、たとえば、特開昭 5 6 - 1 1 3 9 2 号公報には、放射線像変換パネルにX線などの放射線を吸収させる前に予め、該パネルにそ

8

いた放射線像変換パネルにより達成することがで きる。

本 発明の 蛍光体は、組成式 (I):

 $M = F \times e \times N = X^* : y \times E = 2 \times A = (I)$ (ただし、 $M = U \times E = 2 \times A = 0$ (I) (ただし、 $M = U \times E = 2 \times A = 0$ (I) (ただし、 $M = U \times E = 0$) 選ばれる少なくとも一種のアルカリ 土類金属であり; X および $X = U \times E = 0$ (I) 土類金属であり; X および $X = U \times E = 0$ (I) X (II) X (III) X

で表わされる題移金属で共賦活されたハロゲン 化ナトリウム添加の二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属那化ハロゲン化物蛍光体である。

すなわち、本出願人が昭和57年9月24日に 出願した特願昭57- 号明細書(「 放射線像変換方法」)には、組成式: BafX · x NaX': y E u 2+ ·

(但し、X および X ' はいずれも C 2 、 B r および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、 x および y はそれぞれ 0 < x ≤ 2 および 0 < y ≤ 0 . 2 なる条件を満たす数である)

このようなNaX・の添加効果は、BaFX: Eu²⁴ 蛍光体に限らず、二価のユーロピウム賦活 弗化ハロゲン化ストロンチウム蛍光体(SrFX)

1 1

さらに適当量の特定の悪移金属で共賦活する場合には、該蛍光体の消去特性を向上させることができるとともに、該蛍光体の輝尽発光輝度もまた向上させることができることが判明し、上記の発明に到達したものである。

また、本発明の放射線像変換パネルは、、支持体と、この支持体上に設けられた蛍光体粒くをも散せる。なる有支持する結合剤からなるかっている。放射と体層とから、変強光体層のの変換パネルにおいて、酸蛍光体層のあったがいて、酸蛍光体層のあったがいて、酸蛍光体層のあったがいて、酸蛍光体層のあったがいて、酸蛍光体質のあったがいたがいて、酸蛍光体質のあったが、上記組成(I)で表わりたののようには、ログン化物蛍光体粒子を含有することを特徴とする。

組成式(I)を有する本発明の避移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、この蛍光体にその輝尽発光の励起披長領域に含まれる光で励起することにより蛍光体中

: E u ²+) およびニ価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化カルシウム 蛍光体(C a F X : E u ²+) についても確認されている。すなわち、組成式:

M " F X • x N a X ': y E u 2+

(ただし、M ^{II} は、B a、S r、および C a からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ 土類金属であり; X および X は、それぞれ C Q 、B r、および I からなる群より選ばれる少なく とも一種のハロゲンであり; そして、x は、0 < x ≤ 2 の範囲の数値、y は、0 < y ≤ 0 . 2 の範囲の数値である)

で表わされるハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム既活アルカリ土類金属那化ハロゲン化物 田光体は、ハロゲン化ナトリウム未添加の二価のユーロピウム 賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物 蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示すことが確認されている。

本発明者によるその後の研究によれば、上記ハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム試活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物 蛍光体を、

12

に蓄積された放射線エネルギーを消去するにあたり、優れた消去特性を示す。

また、組成式(I)を有する本発明の蛍光体はは、この蛍光体にX線、紫外線、電子線などの放放の放射したのち、450~800mmの破形の皮を照射したのち、450~800mmの破形では、一口が大いのでは、一口が大いのは、一口が大いのは、一口が大いのは、一口は、場合には、場合がに強い輝くない。

従って、組成式 (I) で衷わされる 蛍光体を用いた本発明の放射線像変換パネルは、消去特性のみならず、その感度においても著しい向上を示すものである。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の過移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム賦活アルカリ 土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、たとえば、 次に記載するような製造法により製造することが できる。 まず、蛍光体原料として、

- 1) BaF2、CaF2、およびSrF2からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属弗化物、
- 2) B a C l z 、 B a B r z 、 B a I z 、 C a C l z 、 C a B r z 、 C a I z 、 S r C l z 、 S r B r z 、 および S r I z からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化物、
- 3) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩等の 三価のユーロピウムの化合物からなる群より選 ばれる少なくとも一種のユーロピウム化合物、
- 4) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩等の パナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト およびニッケルの化合物からなる群より選ばれ る少なくとも一種の聶移金属化合物、および、
- 5) NaCl. NaBr. および NaI からなる 群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化ナ トリウム、

を用意する。

15

ロゲン化ナトリウムを、上記乾燥混合物に含まれるアルカリ土類金属 1 グラム原子当り x モル (ただし、 x は、 0 < x ≤ 2 の範囲の数値) 総加し、充分に混合して蛍光体原料混合物を得る。 なお. 前記の工程において 4)の遷移金属化合物を添加しなかった場合には、遷移金属化合物をこの物砕物に添加する。

近光体の製造に限しては、まず、上記 1)のアルカリ土類金属 那化物、 2)のアルカリ土類金属 ハロゲン化物、 3)のユーロビウム化合物、 および 4)の遷移金属化合物を、化学量論的に組成式(II):

 $M \pi F X : y E u : z A$ (II)

(ただし、M[□]、 X、 A、 y 、 および z の定義は、 組成式 (I) と同じである)

に対応する相対比となるように秤量混合する。 なお、4)の遷移金属化合物の添加は、この後の 工程において行なってもよい。

上記の混合操作は、一般に懸濁液の状態で行なう。そして、次に、この黄光体原料混合物の懸濁液から水分を除去することにより固体状の乾燥混合物を得る。この水分の除去操作は、常温もしくはあまり高くない温度(たとえば、200℃以下)にて、減圧乾燥、真空乾燥、あるいはその両方により行なうのが好ましい。

次に、得られた乾燥混合物を乳鉢などを用いて 微細に粉砕した後、その粉砕物に、上記 5) のハ

16

本お、上記の焼成条件で蛍光体原料の混合物を 一度焼成した後、その焼成物を電気炉からわりまた して放為後し、そのののちにその焼成物粉末成 では、たびがいるでで、たれ、再焼成の焼成はは500 である。再焼成の砂は、15~120 である。再焼成における焼成は、20時 には、上記の弱型元性雰囲気などの中性雰囲気を 利用することができる。

最後に、焼成処理を終えた焼成物を微細に粉砕し、粉末状の本発明の蛍光体を得る。 なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される悪移 金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の 二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハ ロゲン化物蛍光体は、組成式(I):

で表わされるものである。ただし、上記の組成 式(I)においてAの基移金属は、二価もしくは 三価のイオン状態で含有されている。

上記の組成式(I)で設わされる本発明の蛍光体においては、 X 線などの放射線で照射した後 4 5 0 ~ 8 0 0 n mの被長領域の電磁波で励起した時の輝尽発光輝度、および消去特性の向上効果の点から、上記の A は、特に C r 、 V 、および M n からなる群より選ばれる少なくとも一種の憑移金

19

る。

支持体の例としては、セルロースアセテート、 ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポ リアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカ - ボネートなどのプラスチック物質のフィルム、 アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属 シート、通常の紙、バライタ紙、レジンコート紙 、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント 紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした 紙などを挙げることができる。ただし、放射線像 変換パネルの情報記録材料としての特性および取 扱いなどを考慮した場合、本発明において特に好 ましい支持体の材料はプラスチックフィルムであ る。このプラスチックフィルムにはカーボンプラ ックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよ く、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が 練り込まれていてもよい。前者は高鮮鋭度タイプ の放射線像変換パネルに適した支持体であり、後 者は高感度タイプの放射線像変換パネルに適した 支持体である。

属であるのが好ましい。また、 y および z は、同様な理由により、それぞれ、 $1 \ 0^{-6} \le y \le 1 \ 0^{-1}$. および、 $1 \ 0^{-6} \le z \le 1 \ 0^{-3}$ の範囲の数値であるのが特に好ましい。

以上述べたように、本発明の労光体は、ハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム試活でフルカリ土類金属郡化ハロゲン化物蛍光体に比較して、その輝尽発光の励起波長領域に含まれる光を照射した時の消去特性が顕著に向上するものである。 を照射した後に、450~800mmの波長領域の電磁波で励起した時の輝尽発光の輝度が顕著しく

従って、本発明の蛍光体は、特に放射線像変換 パネルに用いるのに適している。

次に、本発明の放射線像変換パネルは、基本的には支持体と、その上に設けられた上記圏移金属で共賦活されたハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体を含有する蛍光体層とから構成され

2 0

公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と **蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線 像変換パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度** 、粒状性)を向上させるために、蛍光体層が設け られる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物 質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二 酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層 、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質 からなる光吸収層を設けることも行なわれている 本発明において用いられる支持体についても、 これらの各種の層を設けることができ、それらの 構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途な どに応じて任意に選択することができる。さらに 、本出願人による特願昭57-82431号明細 書に記載されているように、得られる画像の鮮鋭 腹を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表 面(支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、 光反射層、光吸収層、あるいは金属箔などが設け られている場合には、その表面を意味する)には 凹凸が形成されていてもよい。

蛍光体階は、たとえば、次のような方法により 支持体上に形成することができる。

まず上記の輝尽性散光体粒子と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを充分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。

23

形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体粒子 との間の結合力を向上させるための可塑剤などの 種々の添加剤が混合されていてもよい。そのよう な目的に用いられる分散剤の例としては、フタル 酸、ステアリン酸、カブロン酸、親油性界面活性 剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例 としては、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル 、燐酸ジフェニルなどの燐酸エステル;フタル酸 . ジェチル、フタル酸ジメトキシェチルなどのフタ ル酸エステル:グリコール酸エチルフタリルエチ ル、グリコール酸プチルフタリルプチルなどのグ リコール酸エステル;そして、トリエチレングリ コールとアジピン酸とのポリエステル、ジェチレ ングリコールとコハク酸とのポリエステルなどの ポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポ リエステルなどを挙げることができる。

上記のようにして調製された 蛍光体粒子と結合 剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に 均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成す る。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば 強布被割製用の溶剤の例としては、メタノール、 n ープロパノール、 n ープタノド n ープロパノール、 n ープタイド などの低級アルコール; メチルな 合有 皮化 化 メ チル な と の な と か と が か と な と が で き る も な を 挙 げる ことが で き る 。

並 布 液 に おける 結 合 剤 と 蛍 光 体 粒 子 と の 混 合 比 は 、 目 的 と する 放 射 線 像 変 換 パネルの 特 性 、 蛍 光 体 粒 子 の 種 類 な ど に よって 異 なる が 、 一 般 に は 結 合 剤 と 蛍 光 体 粒 子 と の 混 合 比 は 、 1 : 1 な い し 1 : 1 0 0 (重 是 比) の 範 囲 か ら 選 ば れ 、 そ し て 特 に 1 : 8 な い し 1 : 4 0 (重 是 比) の 範 囲 か ら 選 ぶ こ と が 好 ま し い 。

なお、塗布液には、 酸塗布液中における蛍光体 粒子の分散性を向上させるための分散剤、 また、

2 4

、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

登膜形成後、楚膜を徐々に加熱することにより 乾燥して、支持体上への蛍光体層の形成を完了す る。蛍光体層の層原は、目的とする放射線像変換 パネルの特性、蛍光体粒子の種類、結合剤と蛍光 体粒子との混合比などによって異なるが、通常は 20 μmないし1mmとする。ただし、この層厚 は、50ないし500μmとするのが好ましい。

また、 蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に強布液を直接幾布して形成する必要はな な 、 たとえば、 別に、 ガラス板、 金属板、 プラスチックシート などのシート上に資布液を後布し乾燥することにより蛍光体層を形成した技、 これを、 支持体上に押圧するか、 あるいは接着剤を用いる などして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

 たハロゲン化ナトリウム添加の二価のユーロピウム ム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物 登光体 を含有する層であればよい。また二以上の蛍光体 層を積層する場合には、複数の蛍光体層を、パネルの表面に近い方に向って顕次 X 線 に対する発光 効率が高くなるような構成で積層してもよい。また、単層および積層のいずれの場合においても、 上記蛍光体に対しては公知の蛍光体を併用することもできる。

そのような公知の蛍光体の例としては、上記米 国特許第3,859,527号明細樹に記載され ているSrS:Ce,Sm、SrS:Eu,Sm 、ThOz:Er、およびLazOzS:Eu, Sm、

特開的 5 5 - 1 2 1 4 2 号公報に配載されている Z n S: C u , P b 、B a O ・ x A l 2 O a: E u (ただし、0 ・ 8 ≤ x ≤ 1 0) 、 および、M²⁺O・ x S i O 2: A (ただし、M²⁺はM g、C a、S r、 Z n、 C d、またはB a であり、AはC e、 T b、 E u、 T m、 P b、 T 2 、 B i、

27

よび E r の う ちの ψ なくと も - 種 で あ り 、 x お よび y は $0 \le x \le 0$. 6 お よび $0 \le y \le 0$. 2 で ある) .

などを挙げることができる。 勿論、 上配特顧昭 5 7 - 号明細書に記載されている B a F X・x N a X': y E u ²⁺ (ただし、 X およ び X ' はいずれも C & 、 B r 、 および I のうちの 少なくとも一種であり、 x および y はそれぞれ 0 < x ≤ 2 および 0 < y ≤ 0 . 2 である)も併用す ることができる。

通常の放射線像変換パネルにおいては、支持体に接する側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明の放射線像変換パネルについても設置することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体; あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート

特開昭 55-12143 号公報に記載されている (Ba_1-x-y , Mg_x , Ca_y) FX: aEu^{2+} (ただし、XはC 2 および B r のうちの y なくとも一種であり、x および y は、 $0 < x + y \le 0$ 、6 、かつ x $y \approx 0$ であり、a は、10 \Rightarrow $\leq a \leq 5 \times 10^{-4}$ である)

特開 昭 5 5 - 1 2 1 4 4 号公報に記載されている L n O X : x A (ただし、L n は L a、 Y、 G d、 および L u のうちの少なくとも一種、 X は C 2 および B r のうちの少なくとも一種、 A は C e および T b のうちの少なくとも一種、 そして、 x は、 0 < x < 0 . 1 である)、および、

上記特開昭 5 5 - 1 2 1 4 5 号公報に記載されている(B a I- x ・ M ^m x) F X : y A(ただし、 M ^m は M g、 C a、 S r、 Z n、 および C d のうちの少なくとも一種、 X は C l、 B r、 および I のうちの少なくとも一種、 A は E u、 T b、 C e、 T m、 D y、 P r、 H o、 N d、 Y b、 お

28

次に本発明の実施例および比較例を記載する。 ただし、これらの各例は本発明を制限するもので はない。

〔実施例1〕

弗化パリウム (BaFz) 175.34g.
臭化パリウム (BaBrz・2 HzO) 331.
51g. および臭化ユーロピウム (EuBrs)
0.783gを蒸留水 (HzO) 500ccに添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を60

でで3時間被圧乾燥したのち、さらに150でで3時間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を微細に粉砕したのち、その粉砕物に臭化クロム(CrBrs)58.3mg、および臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

3 1

フタレートの透明フィルム(厚み:12μm、ポリエステル系接着剤が付与されているもの)を接着剤局側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、新光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

[実施例2]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化クロム(CTBTa)5.83mg、および臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Crで共賦活されたNaBr総加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr・3.2×10⁻³NaBr:0.001Eu²⁺:10⁻³Cr)を粉末状で得た。

次に、得られた強光体粒子と線状ポリエステル 樹脂との混合物にメチルエチルケトンを添加し、 さらに硝化度11.5%のニトロセルロースを添加して黄光体粒子を分散状態で含有する分散液を 調製した。この分散液に燐酸トリクレジル、 n ー ブタノール、そしてメチルエチルケトンを緩伸神 たのち、プロペラミキサーを用いて充分に複粋視 たのて、蛍光体粒子が均一に分散し、かつ結合剤 と蛍光体粒子との混合比が1:20、粘度が25 ~35 PS (25℃)の塗布液を調製した。

この塗布液を、ガラス板上に水平に置いた二酸 化チタン練り込みポリエチレンテレフタレートシート(支持体、厚み:250μm)の上にドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布 後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から100℃に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。このようにして、支持体上に層厚が200μmの蛍光体層を形成した。

そして、この蛍光体層の上にポリエチレンテレ

3 2

得られた 蛍光体粒子を用いて、実施例 1 の方法 と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光 体層、 および透明保護膜から構成された放射線像 変換パネルを製造した。

[実施例3]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化クロム(CrBra)0.583mgおよび臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例 1 の方法と同様の操作を行なうことにより、 C r で共賦活された N a B r 添加の二価のユーロピウム賦活 郊化臭化バリウム蛍光体 (B a F B r ・ 3 . 2 × 1 0 ⁻³ N a B r : 0.001 E u ²⁺ : 1 0 ⁻⁸ C r) を 粉末状で得た。

得られた 蛍光体 粒子を用いて、 実施例 1 の方法 と同様の処理を行なうことにより、 支持体、 蛍光 体層、および透明保護膜から構成された放射線像 変換パネルを製造した。

[比較例1]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化ナトリウム(NaBr)0.660gのみを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、NaBr懸加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 (BaFBr・3.2×10⁻³NaBr:0.001 Eu²⁺)を粉末状で得た。

実施例1、2、3、および比較例1で得られた 各々の蛍光体および放射線像変換パネルを、次に

3.5

第1表

		Сг		相対発		光 相	相文	付消去			
		共賦活士	量	量 輝度	践	闹					
実 施 例	1	1	0	-4	1	L	4	0	7	1	
実 施 例	2	1	0	-5	1	L	6	0	ε	6	
爽施例	3	1	0		1	L	4	8	7	1	
比較例	1		0		1	l.	0	0	1 0	0	

また、各々の放射線像変換パネルについても、上記と同様の結果が得られた。

[実施例4]

それぞれ実施例 1 に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化バナジウム(VBrs) 5 8 · 1 mg、および臭化ナトリウム(NaBr) 0 · 6 6 0 gを添加し、混合して均

記載する師尽発光師度試験(盛度試験)、および

(1) 輝尽発光輝度試験(感度試験)

消去特性試験により評価した。

労光体あるいはパネルに、管電圧80KVpの X線を照射した後、He-Neレーザー光(彼長 632.8 n m)で励起して、それら蛍光体の輝 尽発光輝度あるいはパネルの感度を弾定した。

(2)消去特性試験

登光体あるいはパネルに、管電圧 8 0 K V p の X 線を照射した後、H e − N e レーザー光(被長 6 3 2 . 8 n m)を照射し続けながら輝尽発光の 減変特性を記録した。輝尽発光が初期値の 1 0 つ になるまで減変するのに関した時間を測定した。

各々の蛍光体について得られた結果を第1表に示す。

3.6

ーな混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、Vで共賦活されたNaBr添加の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr・3.2×10つNaBr:0.001 Eu **:10 ~* V)を粉末状で得た。

得られた 蛍光体粒子を用いて、実施例 1 の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、 蛍光体層、 および 透明 保護股から構成された 放射線像変換 パネルを 製造した。

[家施伽5]

それぞれ実施例 1 に記載した量の、 非化パリウム、 臭化パリウム、 臭化ユーロピウム および 蒸留 水を用いて、 同様に して懸濁液の 調製、 乾燥 および 粉砕を行ない、 その粉砕物に臭化パナジウム (VBra) 5・81 mg および 臭化ナトリウム (NaBr) 0・660 gを添加し、 混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方

法と同様の操作を行なうことにより、 V で共賦活された N a B r 添加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化 バリウム蛍光体 (B a F B r · 3 · 2 × 1 0 ³ N a B r : 0.001 E u ⇔ : 1 0 ⁵ V) を扮末状で得た。

得られた 蛍光体粒子を用いて、実施例 1 の方法 と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光 体層、および透明保護膜から構成された放射線像 変換パネルを製造した。

[実施例6]

それぞれ実施例 1 に記載した量の、非化パリウム、臭化パリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化パナジウム(VBra) 0 . 5 8 1 mg および臭化ナトリウム(NaBr) 0 . 6 6 0 gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、 V で共賦活された N a B r 添加の二価のユーロピウム賦活弗

39

実施例 6	1 0 -4	1 3 7	8 2
比較例 1	0	1 0 0	1 0 0

また、各々の放射線像変換パネルについても、上配と同様の結果が得られた。

[実施例7]

それぞれ実施例 1 に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化マンガン(MnBr2)43.0mgおよび臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例 1 の方法と同様の操作を行なうことにより、 M n で共賦活された N a B r 添加の二価のユーロピウム賦活 弗化臭化バリウム 蛍光体 (B a F B r ・ 3 . 2 × 1 0 → N a B r : 0.001 E u ²⁺ : 1 0 → M n) を 粉末状で得た。

化臭化バリウム蛍光体 (BaFBr・3.2× 10[→]NaBr:0.001 Eu²⁺:10[→]V)を粉末状で得た。

実施例4、5、および6で得られた各々の蛍光体および放射線像変換パネルを、前記の脚尽発光脚度試験(感度試験)、および消去特性試験により評価した。各々の蛍光体についての結果を第2要に示す。また、第2要には比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

第2表

	V 共賦活量	相対発光輝度	相対稍去時間
実施例 4	1 0 ~	1 6 0	8 4
実施例 5	1 0 ~		9 1

4 0

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

[実施例8]

それぞれ実施例 1 に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化マンガン(MnBr2)4.30mgおよび臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例 1 の方法 と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光 体層、および透明保護膜から構成された放射線像 変換パネルを製造した。

[実施例9]

それぞれ実施例 1 に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化マンガン(Mn Br 2) 0.430 mg および臭化ナトリウム(N a Br) 0.660 gを添加し、混合して均一な混合物とした。

得られた 蛍光体 粒子を用いて、 実施例 1 の方法 と同様の処理を行なうことにより、 支持体、 蛍光 体層、 および透明保 護膜から構成された 放射線像 変換パネルを製造した。

4 3

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロビウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化コバルト(CoBr2)43.8mgおよび臭化ナトリウム(NaBr)0.660gを添加し、混合して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、 C o で共賦活された N a B r 添加の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 (B a F B r ・ 3 . 2 × 1 0 → N a B r : 0.001 E u → : 1 0 → C o)を粉末状で得た。

次に、得られた蛍光体および放射線像変換パネルを、前記の輝尽発光輝度試験(感度試験)、および消去特性試験により評価した。蛍光体につい

実施例 7、 8、 および 9 で得られた各々の蛍光体および放射線像変換パネルを、前記の輝尽発光輝度試験 (感度試験) 、 および消去特性試験により評価した。各々の蛍光体についての結果を第3 表に示す。また、第3 表には比較例 1 の蛍光体についての結果も併記した。

第 3 志

	M n	相対発光	相对消去	
	共賦活量	輝度	時間	
実施例 7	1 0 ~4	1 0 9	9 8	
実施例 8	1 0 -	1 2 4	9 9	
実施例 9	10-	151	8 6	
比較例 1	0	1 0 0	1 0 0	

また、各々の放射線像変換パネルについても、 上記と同様の結果が得られた。

[実施例10]

4 4

ての結果を第4表に示す。また、第4表には比較 例1の蛍光体についての結果も併記した。

第 4 表

	_	in at the late of the state of	
	C o	相対発光	相对消去
	共 賦 活 量	輝 度	時間
実施例10	1 0 -4	126	9 5
比較例I	0	1 0 0	1 0 0

また、放射線像変換パネルについても、上記と同様の結果が得られた。

[実施例11]

それぞれ実施例 1 に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、回様にして懸濁液の調製、乾燥および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化ニッケル(Ni Br 2) 0 ・ 4 3 7 mg および臭化ナトリウム(Na Br) 0 ・ 6 6 0 gを添加し、混合して

均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方 法と同様の操作を行なうことにより、Niで共賦 活されたNaBr添加の二価のユーロピウム試活 弗化臭化パリウム蛍光体 (BaFBr・3.2× 10 - NaBr: 0.001 Eu2+: 10 - Ni) & 粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法 と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光 体層、および透明保護膜から構成された放射線像 変換パネルを製造した。

次に、得られた蛍光体および放射線像変換パネ ルを、前配の輝尽発光輝度試験(感度試験)、お よび稍去特性試験により評価した。蛍光体につい ての結果を第5衷に示す。また、第5衷には比較 例1の蛍光体についての結果も併記した。

4.7

法と同様の操作を行なうことにより、Feで共賦 活されたNaBr添加の二価のユーロピウム賦活 弗化臭化パリウム蛍光体 (BaFBr・3.2× 10 -3 NaBr: 0.001 Eu2+: 10 -6 Fe) & 粉末状で得た。

得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法 と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光 体層、および透明保護膜から構成された放射線像 変換パネルを製造した。

次に、得られた蛍光体および放射線像変換パネ ルを、前記の輝尽発光輝度試験(感度試験)、お よび消去特性試験により評価した。蛍光体につい ての結果を第6衷に示す。また、第6衷には比較 例1の蛍光体についての結果も併記した。

第6表

F e	相対発光	相対消去		
共賦活量	輝度	時間		
実施例12 10 →	1 0 0	9 5		

第5麦

	Ni	相対発光	相対消去	
	共赋活量	輝度	時間	
	1 0	109	9 9	
比較例 1	0	1 0 0	1 0 0	

また、放射線像変換パネルについても、上記と **阿様の結果が得られた。**

[実施例12]

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化パリウ ム、臭化バリウム、臭化ユーロピウム、および蒸 留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥、 および粉砕を行ない、その粉砕物に臭化鉄(Fe B r a) 0 . 5 9 1 m g および臭化ナトリウム (N a B r) O . 6 6 0 g を 懸 加 し 、 混 合 し て 均 ー な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方 4 8

比較例 1 0 100 100

また、放射線像変換パネルについても、上記と 同様の結果が得られた。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社 代理人 弁理士 柳川泰男

手統補正書

昭和68年 × 月 八日

特許庁長官

若杉和夫

殿



1. 事件の表示

昭和57 年 特 許 朗 第166696 号

2. 発明の名称 蛍光体およびそれを用いた放射線像変換パネル

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ

(520) 富士写真フイルム株式会社

フリガナ 氏 名(名称) 代表者 大 西 實

4. 代 理 人

住 所 東京都新宿区四谷2ー/4ミツヤ四谷ピル8階

8 (35 8) 1 7 9 8/9

氏名 (7467)弁理士 柳川 泰 男人

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 別紙の通り

明細背の「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正致します。

笳

(1) 10頁19行目 特願昭57- 号 → <u>特願昭57-186320 号</u>

(2) 29頁 5行目 特願昭57- 号 → 特願昭57-166320 号

以上